第29卷 第5期
2015年5月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 5
May 2015

纳米三聚氰胺磷酸盐的合成及其在酚醛泡沫中的应用*

徐少洪[1] 王正洲[1,2]

1. 同济大学材料科学与工程学院 上海 200092
2. 同济大学先进土木工程教育部重点实验室 上海 200092

摘 要 以三聚氰胺和磷酸为原料, 采用溶剂热方法合成出纳米三聚氰胺磷酸盐(NMP)阻燃剂。用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等手段表征产物的组成和结构, 研究了不同溶剂(蒸馏水、无水乙醇和苯)、不同类型的表面活性剂(十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP))、以及反应温度和反应时间对产物形貌的影响。结果表明: 只有使用苯为溶剂才能合成出NMP, 表面活性剂的种类对产物的形貌有较大的影响。将合成的NMP与市售的微米级MP(MMP)在增韧酚醛泡沫中的阻燃性能和力学性能对比, NMP阻燃增韧酚醛泡沫的弯曲强度比MMP阻燃增韧酚醛泡沫提高了39%。

关键词 有机高分子材料, 材料合成, 纳米三聚氰胺磷酸盐, 溶剂热方法, 酚醛树脂

分类号 TQ314 文章编号 1005-3093(2015)05-0377-06

Preparation of Nano Melamine Phosphate and Its Application in Phenolic Foam

XU Shaohong[1] WANG Zhengzhou[1,2**]

1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Key laboratory Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China

*Supported by the National Natural Science Foundation of China Nos. 21174106 & U1205114/L11.

Manuscript received August 1, 2014; in revised form December 24, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)69590076, E-mail: zwang@tongj.edu.cn

ABSTRACT Nano melamine phosphate (NMP) flame retardant was synthesized using melamine and phosphoric acid as reagents by means of a solvothermal method. The prepared NMP was then characterized by means of Fourier transform infra-red spectroscopy, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy. Effect of solvents, different kinds of surfactants (i.e. SDS, CTAB and NP), reaction temperature and time on the morphology of reaction product was investigated. It is found that the NMP can only be obtained by using benzene as a solvent. If distilled water and anhydrous ethanol were used as solvent, the particle size of the product is in micro scale. As reaction temperature or reaction time increases, the morphology of the products changes greatly. Moreover, types of surfactants have a great influence on the morphology of the products. Moreover, The polyethylene glycol toughened phenolic foam with addition of NMP exhibits a flexural strength 39% higher than that with addition of micro MP.

KEY WORDS organic polymer materials, material synthesis, nano melamine phosphate, solvothermal method, phenolic resin

目前, 高分子泡沫材料(如聚苯乙烯泡沫、聚氨酯泡沫等)着火引发的火灾事故时常发生。酚醛泡沫(PF)具有优异的阻燃防火性能和燃烧时低烟低毒等特性, 可应用在建筑节能保温领域。但是, PF泡沫的脆性严重限制了其应用。PF泡沫常用的增韧剂, 如乙二醇, 聚乙二醇(PEG)等, 都是易燃物质, 它们的添加虽然能提高PF泡沫的韧性, 但是使泡沫材料的阻燃性能降低。

三聚氰胺磷酸盐(MP)是常用的磷氮类阻燃剂, 主要应用于尼龙、聚丙烯、环氧树脂、聚乙烯醇等聚合物材料的阻燃[1-6]。MP通常以三聚氰胺和磷酸为

* 国家自然科学基金21174106和U1205114/L11资助项目。
2014年8月1日收到初稿; 2014年12月24日收到修改稿。
本文联系人: 王正洲

原料, 在90℃水中反应制成[7, 8]。而在常压下合成的MP颗粒比较大, 一般为微米级。溶剂(水)热合成是指在特制的密闭反应器(高压釜)中采用有机溶剂(水)作为介质, 将反应体系加热至溶剂临界温度(或接近临界温度), 在反应体系中产生高压环境制备材料。目前, 溶剂(水)热合成常用来制备纳米材料[9, 10]。本文用水热/溶剂方法合成MP, 研究不同因素对产物形貌影响, 以及NMP和微米级MP(MMP)在增韧酚醛泡沫中的阻燃性能和力学性能。

1 实验方法

1.1 纳米MP的合成

实验用试剂和原料: 三聚氰胺、磷酸、苯、无水乙醇、二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、壬基酚聚氧乙烯醚、正戊烷、对甲苯磺酸、聚乙二醇(分子量为400)均为分析纯试剂。酚醛树脂为工业品。

将12.6 g三聚氰胺和11.5 g磷酸加入200 ml溶剂中, 搅拌均匀。加入表面活性剂(十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵或壬基酚聚氧乙烯醚), 用量为三聚氰胺与磷酸质量之和的2%, 搅拌均匀后加入高压釜中。闭釜, 控制反应温度为120−180℃, 反应时间为1−5 h。反应完成后将高压釜冷却至室温, 将产物离心分离后用蒸馏水清洗数遍, 在80℃真空干燥48 h, 得到MP粉末。

1.3 酚醛泡沫材料的制备

将100份热固性酚醛树脂加入到烧杯中, 再加入一定量的表面活性剂(吐温-80), 聚乙二醇增韧剂、固化剂(质量比为磷酸∶对甲苯磺酸∶水=1∶2∶2)和正戊烷发泡剂(详细配方列于表1), 搅拌混合均匀后立即倒入模具中, 在80℃烘箱中固化40 min, 得到酚醛泡沫材料。

1.4 纳米MC的表征

用EQUINOXSS红外光谱仪(ATR法)测定红外光谱; 用LS320型激光粒度分析仪分析激光粒度; 用DX-2700型X射线衍射仪 (Cu$K_α$) 测试XRD谱, 扫描范围为3−80°, 扫描速度为3°/min; 将制备好的粉末样品分散在无水乙醇中, 超声分散30 min, 滴到玻片上, 喷金处理后用HITACHI场发射扫描电子显微镜(S4800型)进行分析。用HC-2型氧指数仪按GB/T 2406.2-2009标准测试极限氧指数(LOI), 试样尺寸为120 mm×10 mm×10 mm。用CZF-3型水平垂直燃烧测定仪(南京市江宁分析仪器厂)按GB 2408-80标准测试垂直燃烧, 尺寸为127 mm×12.7 mm×3 mm。用DXLL-5000型电子拉力试验机按照GB/T 8812.1-2007测试弯曲强度, 试样尺寸为120 mm×25 mm×20 mm。

2 结果和讨论

2.1 不同溶剂对合成产物MP粒径的影响

图1给出了采用溶剂热方法合成的产物粒径分布曲线。由图1可以看出, 以苯为溶剂合成的产物粒径最小, 粒径分布也最窄, 其数均粒径为257 nm。以蒸馏水为溶剂合成的产物为微米级, 其数均粒径为5.0 μm。以无水乙醇为溶剂合成的产物粒径更大, 且呈现两个明显的峰, 其峰值分别为34.6 μm和峰值为52.7 μm, 数均粒径达到了42.1 μm。使用不同溶剂合成出的产物粒径差别很大, 其原因可能是MP在这些溶剂中的溶解度不同。MP具有一定的亲水性, 在水和乙醇中的溶解度较大, 而在苯中的溶解度非常小。因此, 以苯为溶剂合成出产物MP的粒径要比以蒸馏水或乙醇为溶剂合成的产物的粒径小很多。水热结晶用得最多的是溶解再结晶机理, 反应的驱动力是各反应组分的溶解度差。因此, 水热法通常只适用合成难溶于水的纳米材料。

2.2 红外光谱分析

图2给出了以苯为溶剂、SDS为表面活性剂, 在150℃下反应3 h所合成的纳米MP(NMP)的红外光谱图。 从图2可见, NMP的主要吸收峰为3400 cm^{-1} (O-H键伸缩振动峰), 3140 cm^{-1}(N-H伸缩振动峰), 1664 cm^{-1}(N-H), 1515 cm^{-1}和1475 cm^{-1}(三嗪环的骨架振动), 1406 cm^{-1}(NH^+), 1245 cm^{-1} (P=O), 1100 cm^{-1} (P-O)和950 cm^{-1}(P-OH)。这与文献[11]报道的MP典型吸收峰一致, 由此可确定通过溶剂热法合成出的产物成分是三聚氰胺磷酸盐。

2.3 SEM和XRD分析

图3给出了以苯为溶剂、十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂, 在不同反应温度下反应3h合成的产物XRD谱图。从图3可以看到, 在120℃和150℃下

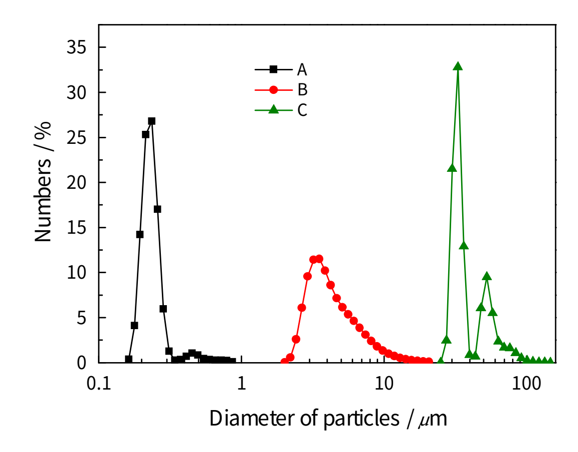


图1 使用不同溶剂制备的MP的粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of MP prepared with different solvents (A) benzene; (B) distilled water; (C) anhydrous ethanol

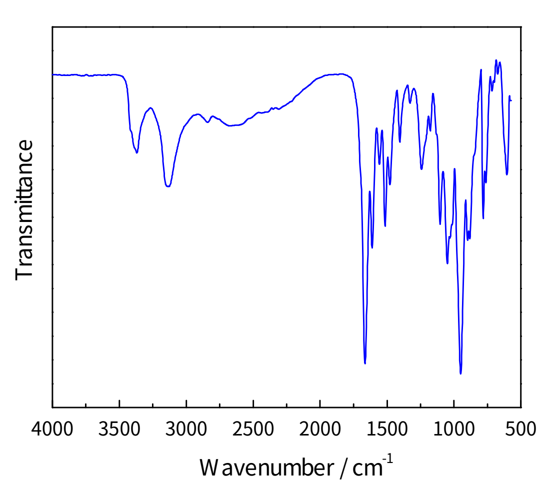


图2 NMP的红外光谱
Fig.2 FTIR of NMP

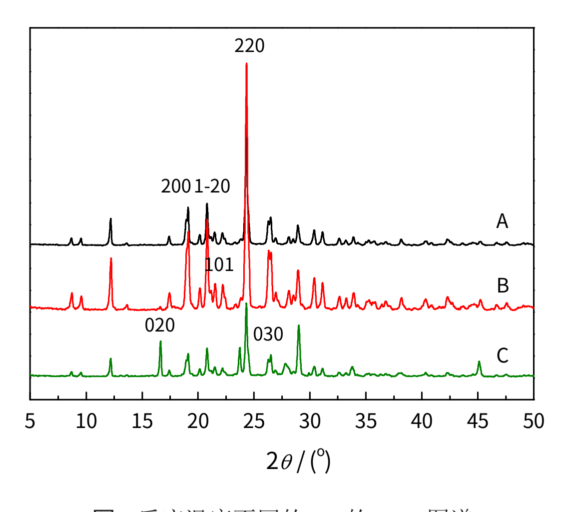


图3 反应温度不同的MP的XRD图谱
Fig.3 XRD of MP prepared at different temperatures (A) 120℃; (B) 150℃; (C) 180℃

合成NMP的衍射峰几乎完全一致[图3A和图3B], 且与文献[8, 11]报道的常压下合成的微米级MP的X-衍射峰也一致。最强的5个峰分别为2θ=12.2º, 19.0º, 22.2º, 24.5º, 26.3º处的峰, 通过查阅标准PDF卡片(44-1707)并进行比对, 发现NMP的XRD谱线与标准谱线一致, 这五条谱线分别对应于(110), (120), (1-20), (220), (030)这5个晶面, 且其分别对应的晶面间距 d(A)=7.25, 4.673, 4.005, 3.663, 3.084。由此可以确定合成的产物为三聚氰胺磷酸盐, 并且其晶型为三斜, 晶胞大小为9.343×10.22×4.578 nm3。当反应温度提高到180℃时, 图3C与图3A和图3B衍射峰基本一致, 只是在16.6º和28.9º处的峰强提高较多。这种在相对强度上的差异, 可能与粉体的形貌和排列方式有关[12]。

图4给出了以苯为溶剂、SDS为表面活性剂, 不同反应时间下合成NMP的XRD曲线。对比图4A与图4B可以发现, 反应时间1 h和3 h所得到的

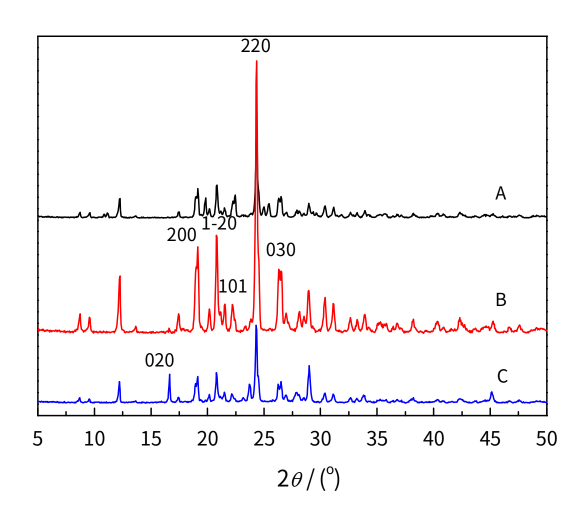


图4 反应时间不同的MP的XRD图谱
Fig.4 XRD of MP prepared at different hours (A) 1 h; (B) 3 h; (C) 5 h

NMP的衍射峰几乎完全一致。当反应时间延长到5 h时, 也是在16.6º和28.9º处的峰强度提高较多, 这与提高反应温度的影响相同的, 可能是粉体形貌不同造成的。

2.4 产物的形貌

2.4.1 表面活性剂对产物形貌的影响 图5给出了采用不同类型的表面活性剂合成的产物扫描电镜图。从图5可见, 以SDS为表面活性剂合成的产物为50 nm左右的小颗粒; 而以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和壬基酚聚氧乙烯醚(NP)为表面活性剂合成的产物颗粒较大, 为不规则的棒状颗粒(有的长达2 μm)。据文献[13]报道, 在水热合成时表面活性剂对合成产物的形貌具有重要的影响。在水热合成过程中表面活性剂可能吸附在产物某些晶面, 改变了晶体晶面的表面能, 使各个晶面的生长产生各向异性, 从而改变了晶体晶面的生长速率, 使晶体按一定的方式生长[14]。这种控制通常是用胶束完成的。表面活性剂在溶剂中形成胶束, 而胶束本身就是一个微型反应器。胶束的尺寸限定了所生成产物的大小和形状, 所以选择不同结构和性质的表面活性剂可得到尺寸大小及形态不同的粒子[15]。对于表面活性剂的非水溶液, 其性质可能不像水溶液那么简单, 表面活性剂在非水溶剂中也形成胶束, 其结构与在水中恰好相反, 憎水基在外, 极性基团朝内[16]。本文合成的三聚氰胺磷酸盐是一种酸性物质, 在水中发生电离使得颗粒表面带负电。对于阴离子表面活性剂SDS, 与表面带负电的MP会发生静电排斥, 所以用SDS合成出产物粒径比较小。阳离子表面活性剂CTAB和非离子表面活性剂NP与带负电的MP颗粒之间的互相作用, 大于SDS, 对粒子的进一

步生长有一定的导向作用, 因此制备出颗粒较大的棒状产物。

2.4.2 *反应温度对产物形貌的影响* 图6给出了在不同反应温度下合成产物的扫描电镜图。由图6可见, 在120℃和150℃合成的产物粒径比较小, 通常为几十纳米。 当在180℃合成的棒状颗粒比较大, 且不规则(直径约几百纳米, 有的长达1 μm左右)。上述结果表明, 当反应温度为120℃-150℃时, 温度变化对颗粒大小影响不明显; 当反应温度提高到180℃时颗粒急剧增大, 形貌也发生较大变化, 从较低温度下颗粒状变为棒状。温度的提高有利于晶体的成核、生长基元在晶体表面的脱溶剂化以及表面扩散, 这些都对晶体的取向生长具有很大的影响[17]。另外, 对于密闭的溶剂热反应体系, 温度的改变必将导致体系压力、液相和气相体积的变化, 温度提高导致溶液上方的气相压力增大, 体系压力越高, 晶体的生长速率也越大[18]。

2.4.3 *反应时间对产物形貌的影响* 图7给出了不同反应时间下合成产物的扫描电镜图。由图7a和b可见, 当反应时间较短(如1 h和3 h)时产物的粒径较小(大多数小于100 nm)。当反应时间为5h时, 如图7c所示颗粒的粒径急剧增大, 成为不规则的棒状(直径约为300 nm左右, 有的长达1 μm)。对于水热/溶剂热反应, 反应时间越长, 结晶时间越长, 颗粒粒径越大[19]。在溶液中, 晶体生长同时受动力学和热力学控制。Upendra等通过对晶体形貌进行研究, 认为晶体生长以及形貌变化主要由Ostwald熟化过程(Ostwald ripening)控制, Ostwald熟化过程的驱动力是粒子的总界面自由能降低的过程, 尺寸不同的纳米粒子具有不同的表面能, 小颗粒易于团聚以降低表面能, 大的纳米粒子依靠摄取小粒子逐渐变大, 从而形成纳米粒子的特殊形貌[20, 21]。随着时间的延长

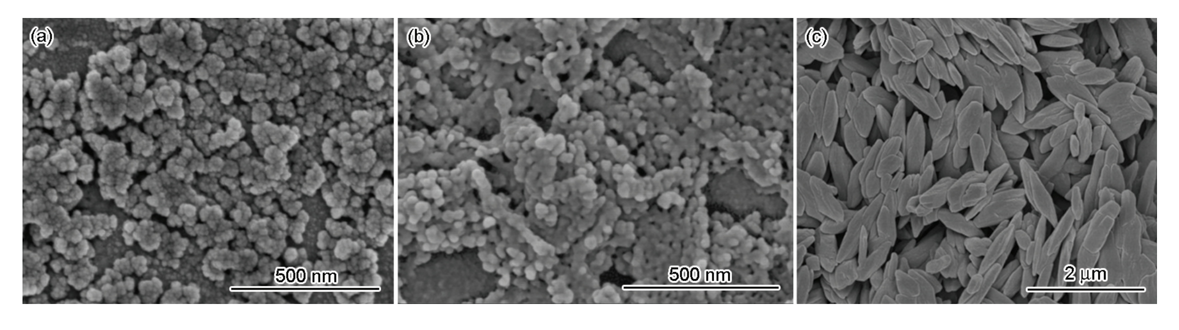


图**5** 使用不同表面活性剂制备的MP的形貌

Fig.5 SEM of MP prepared using different surfactants (a) SDS, (b) CTAB, (c) NP

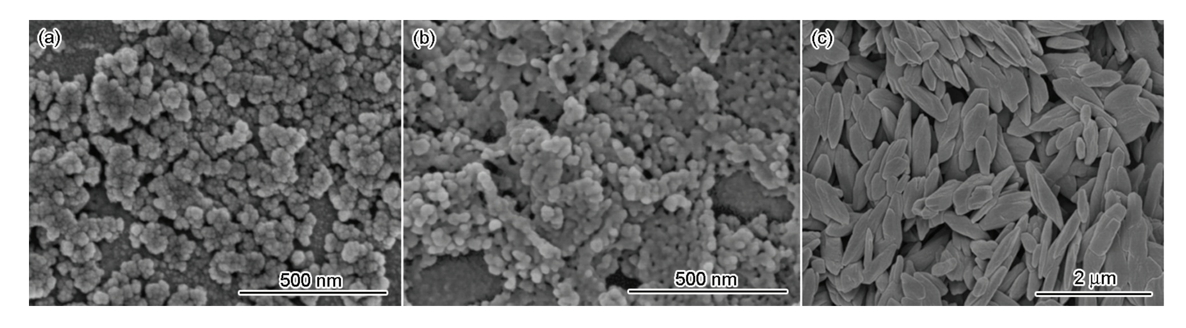


图**6** 反应温度不同的MP的形貌

Fig.6 SEM of MP prepared at different temperatures (a) 120℃, (b) 150℃, (c) 180℃

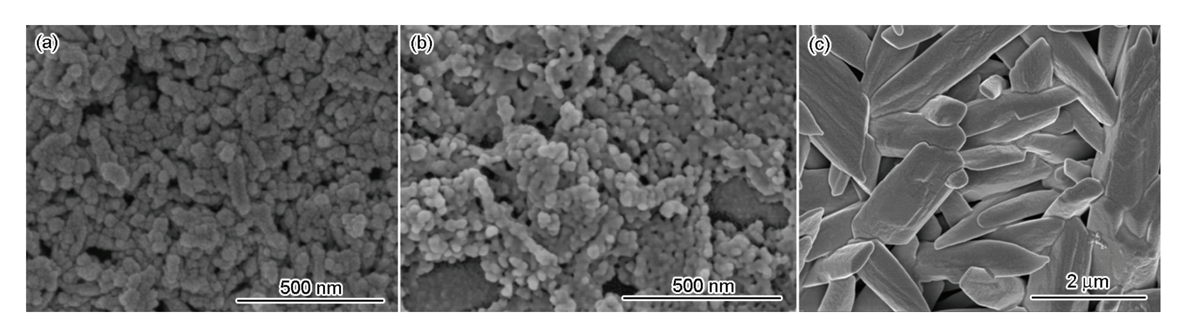


图**7** 反应时间不同的MP的形貌

Fig.7 SEM of MP prepared at different times (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h



表1 PF泡沫配方

Table 1 Formulations of PF and toughened PF foams

Sample code	PF resin	PEG (phr)	Foaming agent (phr)	Curing agent (phr)	Surfactant (phr)	MMP (phr)	NMP (phr)
PF	100	0	8	9	5	0	0
PFP	100	5	8	9	5	0	0
PFPMMP	100	5	8	9	5	3	0
PFPNMP	100	5	8	9	5	0	3

表2 PF泡沫的阻燃和力学性能

Table 2 Flame retardant and mechanical properties of PF and toughened PF foams

Sample code	Flexural strength (kPa)	LOI (%)	UL-94 rating
PF	75	39.2	V-0
PFP	96	32.5	V-0
PFPMMP	54	43.5	V-0
PFPNMP	75	43.6	V-0

大晶粒不断生长, 趋于完整, 而较小的晶粒逐渐消失。

2.5 在增韧酚醛泡沫中应用研究

表1给出了PF泡沫和添加MMP和NMP阻燃剂的PF泡沫配方表。表2给出了PF泡沫材料的阻燃性能和力学性能测试结果。由表2可见, PF泡沫的弯曲强度为75 kPa, 氧指数高达39.2%。添加5份PEG后PF泡沫的弯曲强度为96 kPa, 弯曲强度提高了28%, 但是PEG增韧后PF泡沫的氧指数却降低到32.5%。如果在PEG增韧PF泡沫中再加入3份微米级MP(MMP), 体系的氧指数提高到43.5%, 高于未增韧PF泡沫的氧指数(39.2%)。其主要原因是, MP是一种集酸源和气源于一体的膨胀型阻燃剂, 体系中的PF树脂正好作为碳源, 因此阻燃性能较好。但是添加MMP的PF泡沫的弯曲强度降低到54 kPa, 比未增韧PF泡沫的弯曲强度还低。当在PEG增韧后PF泡沫中添加NMP时泡沫体系的弯曲强度比添加MMP的弯曲强度提高了39%, 二者氧指数差不多。从表2还可见, 不论是PF泡沫还是增韧PF泡沫都达到UL 94 V-0级。

3 结　论

以苯为溶剂, 采用溶剂热方法可合成出纳米三聚氰胺磷酸盐阻燃剂(NMP)。溶剂种类、表面活性剂的类型、反应温度和反应时间对产物的形貌有较大的影响, 只有采用苯为溶剂, 十二烷基硫酸钠为表面活性剂才能合成出NMP。NMP和微米级MP(MMP)在PEG增韧酚醛泡沫中都具有很好的阻燃效果, 与MMP相比, NMP对增韧酚醛泡沫的弯曲强度影响较小。

参 考 文 献

1 Guo D., Wang Q., Bai S., Poly(vinyl alcohol)/melamine phosphate composites prepared through thermal processing: thermal stability and flame retardancy, Polym. Adv. Tech., **24**(3), 339(2013)

2 Song L., Xuan S., Wang X., Hu Y., Flame retardancy and thermal degradation behaviors of phosphate in combination with POSS in polylactide composites, Thermochimica Acta, **527**, 1(2012)

3 Fu X., Liu Y., Wan Q. g, Novel synthesis method for melamine polyphosphate and its flame retardancy on glass fiber reinforced polyamide 66, Polym. Plast. Tech. Eng., **50**(15), 1527(2011)

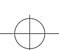
4 SalaünF., Lewandowsk M.i, Vroman I., Bedek G., Bourbigot S., Development and characterisation of flame retardant fibres from isotactic polyporpylene melt-compounded with melamine formaldehyde microcapsules, Polym. Degrad. Stab., **96**(1), 131(2011)

5 Lv P., Wang Z., Hu K., Fan W., Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives, Polym. Degrad. Stab., **90**(3), 523(2005)

6 Chen W., Wang Y., Chang F., A review of phosphorus-containing flame retardants, J. Polym. Res., **11**, 109(2004)

7 ZHANG Zhejiang, MEI Xiujun, FENG Liangrong, Preparation and characterization of melamine phosphate as a flame retardant, Synthetic Chem., **11**(3), 260(2003)
(张泽江, 梅秀娟, 冯良荣, 三聚氰胺磷酸盐阻燃剂的合成及性能表征, 合成化学, **11**(3), 260(2003))

8 ZHAO H, ZHU H, YU S C, Study on Synthesis and modification of melamine phosphate, Plas. Ind., **37**(1), 60(2009)
(赵　华, 朱志华, 于筛成, 三聚氰胺磷酸盐的合成及改性研究, 塑料工业, **37**(1), 60(2009))



9 Nan C., Lu J., Chen C., Li Y., Solvothermal synthesis of lithium iron phosphate nanoplates, J. Mater. Chem., **21**, 9994(2011)

10 F. Chen, Y. Zhu, X. Zhao, B. Lu, J. Wu, Solvothermal synthesis of oriented hydroxyapatite nanorod/nanosheet arrays using creatine phosphate as phosphorus source, Cryst. Eng. Comm., **15**, 4527 (2013)

11 Y. Chen, Q. Wang, Reaction of melamine phosphate with pentaerythritol and its products for flame retardation of polypropylene, Polym. Adv. Tech., **18**, 587(2007)

12 CU Dewei, ZEN Yuping, JIANG Dongliang, Preparation of ZnO nnaorods via suracftant assisted hydrothermal synthesis, J. Inorg. Chem., **21**(3), 571(2006)
(储德韦, 曾宇平, 江东亮, 表面活性剂辅助水热合成氧化锌纳米棒, 无机材料学报, **21**(3), 571(2006))

13 Wang Yanxiang, FAN Xueyun, YU Xi, Effect of surfactants on properties of nanometer zinc oxide powders prepared by using hydrothermal synthesis method, China Ceramics, **44**(12), 26(2008)
(王艳香, 范学运, 余 熙, 表面活性剂对水热合成纳米氧化锌粉性能的影响, 中国陶瓷, **44**(12), 26(2008)

14 Cai Weiquan, LI Huiquan, ZHANG Yi. Preparation of boehmites with novel morphologies via surfactants assisted hydrothermal synthesis, Mater. Sci. Tech., **16**(2), 207(2008)
(蔡卫权, 李会泉, 张 懿, 表面活性剂辅助水热合成异形薄水铝石, 材料科学与工艺, **16**(2), 207(2008))

15 MI Yuhong, ZHANG Xiaobin, LI Zhenguo, Assembly synthesis and formation mechanism of dendritic and spherical PbS nanostructures, J. Inorg. Chem., **25**(2), 135(2010)
(糜裕宏, 张孝彬, 季振国, 树枝状与球状PbS纳米结构的组装合成及其形成机理研究, 无机材料学报, **25**(2), 135(2010))

16 LIU Chen, *Collection of Surfactants Application*, (Beijing, Beijing Industrial University Press, 1997)
(刘 程, 表面活性剂应用大全, (北京, 北京工业大学出版社, 1997))

17 Yang Xiaoqin, ZHAO Yongnan, Hydrothermal synthesis of one dimensional nanomaterials, Mater. Rev., **20**, 90(2006)
(杨小勤, 赵永男, 一维纳米材料的水热合成, 材料导报, **20**, 90 (2006))

18 CHEN Yanhua, ZHEN Yufeng, ZHANG Xiaogang, Science in China, Series G, **35**(1), 20(2005)
(陈艳华, 郑毓峰, 张校刚, 黄铁矿型FeS_2纳米晶的溶剂热合成, 中国科学, G辑, **35**(1), 20(2005))

19 SHI Eewei, Growth of amethyst crystal by hydrothermal methods, J. Silicate, **21**(4), 319(1993)
(施尔畏, 水热法紫色水晶的生长, 硅酸盐学报, **21**(4), 319(1993))

20 Upendra A., Jae S., Template-free hydrothermal synthesis of single-crystalline barium titanate and strontium titanate nanowires, Small, **1**(12), 1172(2005)

21 Bananfield J., Welch S., Zhang H., Aggregation- based crystal growth and micro-structure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products, Science, **289**(5480), 751(2000)

